甲烷/二氧化碳多孔介质富燃部分氧化实验研究

曾洪瑜　王雨晴　史翊翔　蔡宁生

（清华大学　热能工程系　热科学与动力工程教育部重点实验室，北京，100084）

摘　要： 本文采用多孔介质燃烧器对甲烷/二氧化碳富燃部分氧化开展实验研究，研究了燃料中 CO_2 添加量对于非催化部分氧化重整制取合成气的影响。当空气流量为 5 L/min 时，调节入口 CO_2/CH_4 比例及当量比，确定了多孔介质富燃燃烧的稳定区间，测试了稳定工况下的温度分布和出口组分。当量比为 1.3 时，稳定工况下 CO_2/CH_4 可达到 1.5。当量比为 1.6，CO_2/CH_4 为 0.5 时，燃料重整效率可达到 47.7%。燃料中 CO_2 的加入可在一定程度上促进水气变换反应逆过程的进行，回收部分显热，提高燃料重整效率，同时可减少 CO_2 净排放。

关键词： 多孔介质；富燃；部分氧化；二氧化碳

中图分类号： TK16　　　　　　　　　**文献标识码：** A

Experimental Study for Partial Oxidation Reforming of CH_4/CO_2 with Rich Combustion in a Porous Media Burner

ZENG Hong-Yu　WANG Yu-Qing　SHI Yi-Xiang　CAI Ning-Sheng

（Key Laboratory for Thermal Science and Power Engineering of Ministry of Education, Tsinghua University, Beijing, 100084, China）

Abstract： Rich combustion in a porous media burner was used for the partial oxidation reforming of CH_4/CO_2, which is a potential non-catalysis way for syngas production from biomass-derived gas. The effect of CO_2 injected in methane was studied in the experiment. As the inlet air flow rate was 5 L/min, for various inlet CO_2/CH_4 and equivalence ratios, the flammability of rich combustion in the porous media was determined. Within the flame stability limit, the temperature distributions and species profiles were measured. When the equivalence ratio was 1.3, the ratio of CO_2/CH_4 reached 1.5. As the equivalence ratio was 1.6 and the ratio of CO_2/CH_4 was 0.5, the reforming efficiency reached 47.7%. With the injection of CO_2 in the fuel, the inverse process of water gas shift reaction was promoted that increased the fuel reforming efficiency, meanwhile, the net emission of CO_2 was reduced.

Key words： Porous media; Rich combustion; Partial oxidation; Carbon dioxide

0 引言

随着社会经济的发展，人们对于能源的需求越来越大，传统化石能源的消耗及其带来的环境问题都越来越受到人们的重视。可再生能源的发展对于缓解目前严峻的能源形势和解决能源利用过程中带来的环境问题都具有重要意义。生物质能源作为一种丰富的可再生能源，如何合理高效地利用生物质能源，在兼顾传统化石能源高效利用的同时发展生物质能源成为一个实际问题。

生物沼气与垃圾填埋气是一类总量丰富、廉价、易获得的可再生生物质能源，其主要成分为50%~80%的 CH_4，20%~50%的 CO_2[1]，与常规天然气在成分上有很大差异。将生物沼气或垃圾填埋气重整制取合成气，进一步用于化工合成、内燃机、燃料电池等，在制取合成气的同时可利用甲烷和二氧化碳两种温室气体[2,3]。目前国内外研究者针对甲烷和二氧化碳的干重整或自热重整已经开展了广泛研究，尤其针对不同催化剂及性能的提升，但由于甲烷和 CO_2 的重整反应含碳量高且属于强吸热反应，反应容易积碳，严重影响催化剂的活性[4,5]。为解决这个问题，部分研究学者提出在重整过程中加入一定量的 O_2，可减少催化床热点的形成和积碳[6]，实现自热重整，但上游的强氧化反应易导致重整区催化剂的烧结[7]。本文考虑利用多孔介质燃烧的优势，研究甲烷和二氧化碳混合气体与空气的非催化

收稿日期：2016-11-30；
基金项目：国家自然科学基金项目（No.51576112）
作者简介：曾洪瑜（1993-），女，博士研究生，主要从事多孔介质燃烧研究。

富燃部分氧化重整，避免了催化剂使用带来的失活、积碳、热点、烧结等问题，同时，部分氧化反应产生的大量热量可以维持甲烷二氧化碳重整强吸热反应，不需要外界提供额外热源。

生物沼气或垃圾填埋气中CO_2的存在使得燃料可燃极限减小，当燃料气体中CO_2含量超过30%时，该气体在自由空间状态下将无法正常燃烧[8]。而多孔介质燃烧器利用多孔介质材料良好的导热和辐射性能，可将燃烧区域下游的热量向多孔介质上游传递，实现热量回流，预热新鲜来流的预混燃料/空气，从而拓宽燃料的可燃极限。多孔介质燃烧可根据火焰运动特性的不同分为过滤燃烧和稳定燃烧两大类[9]。由于过滤燃烧过程中火焰在反应器中传播，反应器不断经历热循环，对多孔介质和反应器的材料要求较高，操作工艺流程相对复杂，许多研究学者开始关注多孔介质的稳定燃烧。英国 Cambridge 大学 Pedersen-Mjaanes 等采用两段式多孔介质燃烧器，利用甲烷作为燃料，在当量比为 1.85 时甲烷重整效率为 45%[10]。王雨晴等采用氧化铝球堆积型多孔介质燃烧器稳定燃烧制取合成气，并直接与固体氧化物燃料电池耦合，采用甲烷作燃料，当量比为 1.7 时重整效率最高达到 49%[11]。目前利用多孔介质稳定富燃燃烧制取合成气的研究大多采用甲烷等作为燃料，对于生物质气体而言，燃料中大量CO_2的影响还有待研究。

由于CO_2不可燃、不助燃且比热容相对较大，相比单纯的甲烷富燃重整特性而言，甲烷/二氧化碳富燃重整在燃烧温度和出口组分上都存在很大差异。本文设计并构建了基于不同直径氧化铝球的两段式多孔介质燃烧器实验系统，针对甲烷/二氧化碳富燃部分氧化开展实验研究，确定了火焰的稳定富燃极限，研究了燃料中CO_2添加量在不同当量比条件下对富燃燃烧温度分布、燃料重整效率以及碳减排的影响。

1 多孔介质燃烧器实验系统

研究采用的两段式多孔介质燃烧器实验测试系统如图 1 所示，主要分为供气系统、反应器系统和测试系统三部分。供气系统分三路供气，甲烷、空气、二氧化碳均通过北京七星华创科技有限公司提供的质量流量计进行流量控制，甲烷和二氧化碳的量程为 5 SLM，空气的量程为 30 SLM。反应器系统主要由预混腔、防回火腔和燃烧室三个部分组成，反应器各腔室外壳均由 430 不锈钢材料加工而成。预混腔壁面圆周上有 6 个均匀分布的进气口，甲烷、空气、二氧化碳分别从不同方向进入预混腔，各路气体在进入预混腔前通过三通阀分为两路，从对立的两路进气口通入，使其充分混合均匀。预混腔和燃烧室之间设置了防回火腔，采用石英砂进行填充，上部放置不锈钢孔板散热，防止出现回火等安全问题，同时起到均匀气流的作用。燃烧室腔体外壳内径为 54 mm，厚度 3 mm，高度为 200 mm，内部装有整体型硅酸铝保温棉，内径为 30 mm，外径为 54 mm，高度为 200 mm，不锈钢腔体外部包裹 8 cm 厚的保温棉，实验过程中保温棉外部接近室温。燃烧室内采用氧化铝小球自由堆积作为多孔介质基体，多孔介质部分总高度为 80 mm，其中上游氧化铝球直径为 2-3 mm，堆积高度为 20 mm，下游氧化铝球直径为 7.5 mm，堆积高度为 60 mm。研究主要针对多孔介质反应区域温度和出口气体组分进行监测。为监测燃烧室内部多孔介质区域的轴向温度分布和变化情况，检测火焰锋面的位置，在轴向均匀布置 7 根 S 型热电偶，从上游至下游依次为 T_0~T_6，热电偶之间轴向距离为 10 mm。火焰稳定后，燃烧器出口气体组分通过气相色谱仪进行检测。

在甲烷/空气当量比为 0.8、总流速 0.15 m/s（总流量 6.36 L/min）条件下，采用电火花点火器在出口处点火，火焰先对下游多孔介质进行预热，后逐渐向上游传播至多孔介质内部，当 T_0 温度达到 600 ℃时，认为燃烧器已完成预热过程，调节至所需实验工况。当火焰稳定时，记录相应的轴向温度分布，同时测试出口气体组分。由于实验中热电偶的测量存在一定误差，主要考虑高温下辐射带来的影响，研究中对实验测得的温度数据进行了辐射修正[12]，修正后所得实验数据不确定性较小，在±2%以内。

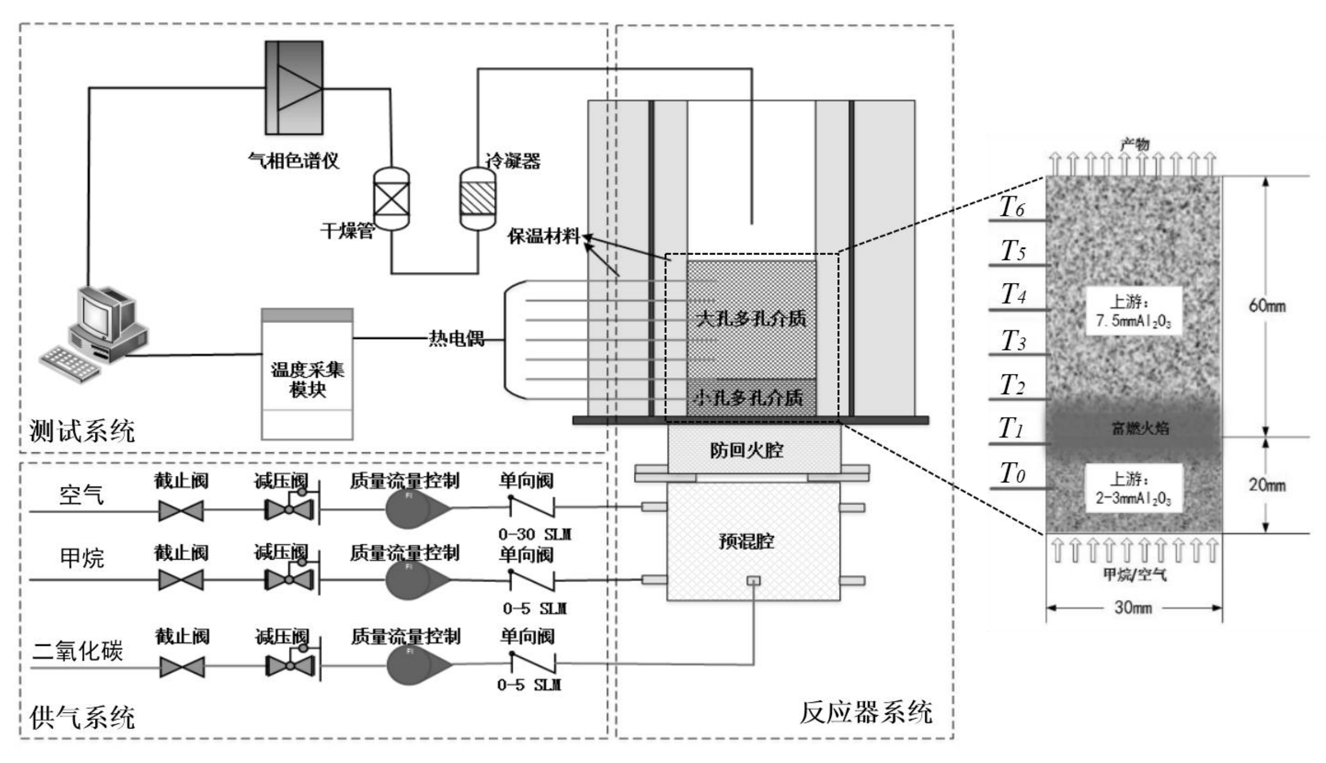


图 1 实验系统示意图

Fig. 1 The schematic diagram of the experimental system

2 实验结果与分析

2.1 火焰稳定区间

在甲烷/空气总流速 0.15 m/s（总流量 6.36 L/min），当量比ϕ=0.8 的工况下点火，当 T_0 温度达到 600 °C 时燃烧器预热完全并调节至所需工况。各热电偶所测温度均保持不变时（同一位置处在 20 min 内温度变化小于 10 K），认为火焰达到稳定状态。入口空气流量为 5 L/min 时，调节当量比和 CO_2/CH_4 比例，获得火焰的稳定工况点如图 2 所示。在当量比 1.3~1.8 范围内，调节 CO_2/CH_4 分别为 0, 0.5, 1.0, 1.5，从图中可以看到，在一定当量比下，CO_2/CH_4 达到一定程度时，火焰开始变得不稳定，有逐渐向下游传播的趋势。

当量比较小时，燃烧产生的热量较多，燃料中可添加的 CO_2 的比例越大。当量比为 1.3 时，可实现 CO_2/CH_4=1.5 的稳定燃烧，即含 60%CO_2、40%CH_4 的生物质气体在多孔介质内稳定富燃重整。随着当量比的增加，燃料中 CO_2/CH_4 比例最大值减小，火焰稳定区间缩小。随着燃料中 CO_2 含量的增加，富燃极限当量比减小，火焰稳定区间缩小。当量比为 1.7 时，添加少量的 CO_2，火焰就会有明显向下游传播的趋势。当量比为 1.8 时，甲烷/空气火焰开始向下游传播，火焰变得不稳定。

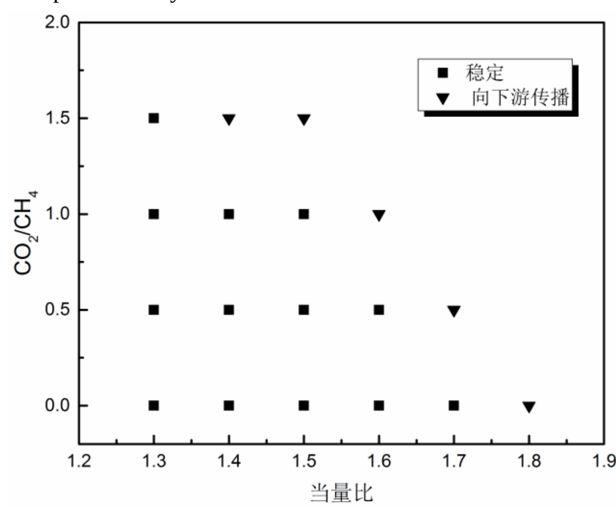


图 2 火焰稳定工况点（入口空气流量为 5 L/min）

Fig. 2 Flame stability limit for inlet air flow rate was 5 L/min

2.2 温度分布规律

利用甲烷/空气部分氧化重整，燃料中不添加 CO_2 时，入口空气流量为 5 L/min，不同当量比条件下，火焰达到稳定后多孔介质燃烧区域内的温度分布如图 3 所示。当热电偶测得最高温度在轴向位置 10 mm 处时，火焰稳定在上游某一截面位置，火焰锋面位于 0~10 mm 之间，此时可根据下游温度的变化判断火焰面稳定位置的变动。当热电偶测得最高温度在轴向位置 20 mm 处时，可认为火焰面稳定在上下游交界面。根据图 3，随着当量比的增加，下

游温度整体上升，表明火焰面稳定位置更靠下游，说明维持火焰稳定所需的上游预热量增加。

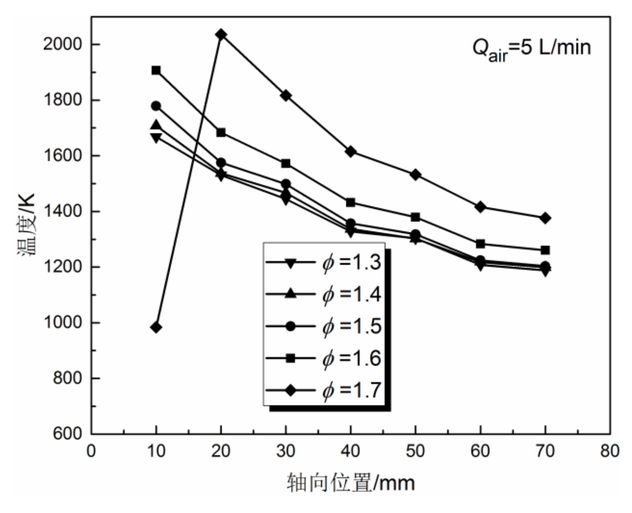
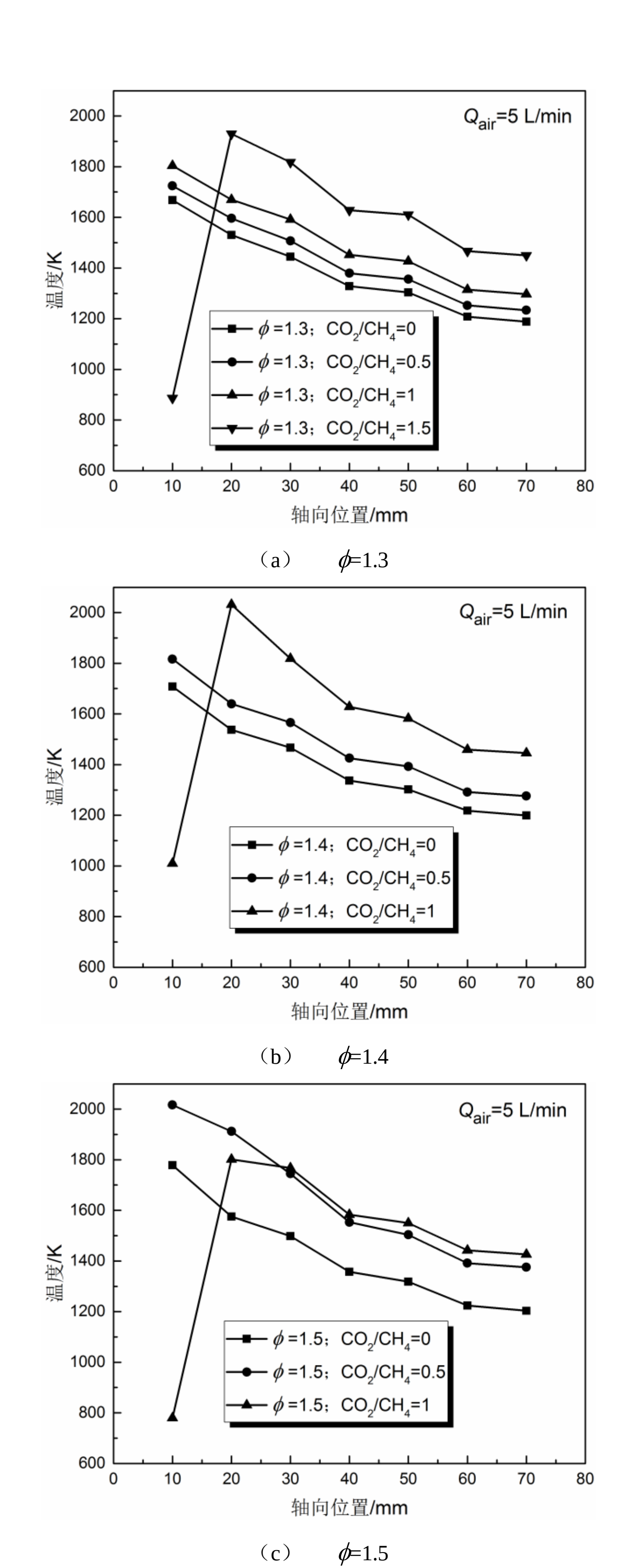


图 3 不同当量比下甲烷/空气富燃重整的温度分布

Fig. 3 The temperature profile for various equivalence ratios of CH_4/air

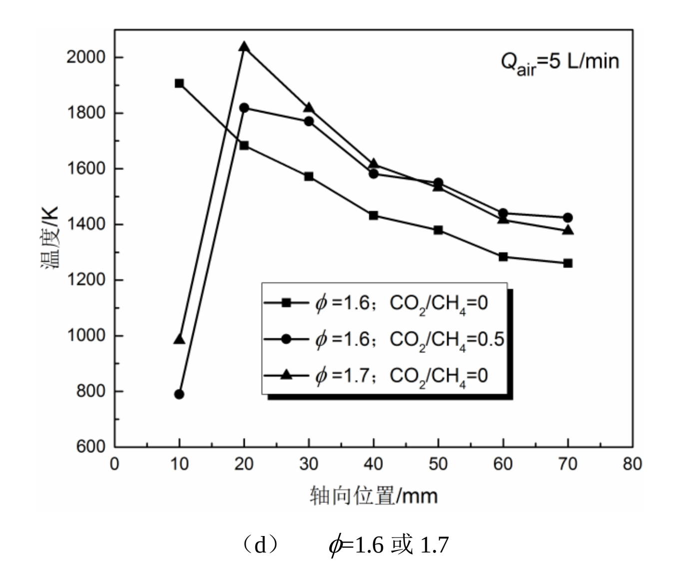
入口空气流量为 5 L/min 时，在不同当量比条件下调节 CO_2/CH_4 比例，可得到不同当量比的稳定区间内火焰稳定时多孔介质燃烧器内的温度分布，如图 4 所示。同一当量比条件下，CO_2/CH_4 比例增加时，由于 CO_2 的加入，所需上游预热段增加，火焰面稳定位置更偏下游。当量比为 1.3 时（图 4a），CO_2/CH_4 比例在 0~1.5 范围内均能保持稳定燃烧，当 CO_2/CH_4=1.5 时，火焰面稳定在上下游交界面处；当 CO_2/CH_4=0~1.0 时，火焰面均稳定在多孔介质上游某一截面位置，且随该比例的增加，由下游温度的整体上升可推测该截面位置向下游移动。当量比为 1.4 和 1.5 时（图 4b 和图 4c），CO_2/CH_4 为 0~1.0 范围内可以实现稳定燃烧，CO_2/CH_4＞1 时火焰将向下游传播，无法继续稳定燃烧。ϕ=1.4 或 1.5，CO_2/CH_4=1.0 时，火焰面可稳定在多孔介质上下游交界面处。当量比为 1.6 时（图 4d），CO_2/CH_4=0.5 时，火焰面可稳定在上下游交界面处，CO_2/CH_4=0 时，火焰面稳定在上游某一截面位置。当量比为 1.7，CO_2/CH_4=0 时（图 4d），火焰稳定在上下游交界面，添加少量 CO_2 后，火焰面往下游移动，无法稳定在某一截面位置。



（a） ϕ=1.3

（b） ϕ=1.4

（c） ϕ=1.5



（d） ϕ=1.6 或 1.7

图 4 不同当量比和 CO_2/CH_4 下的温度分布

Fig. 4 The temperature profiles for various ratios of CO_2/CH_4 of given equivalence ratios

2. 3 出口组分与燃料重整效率分析

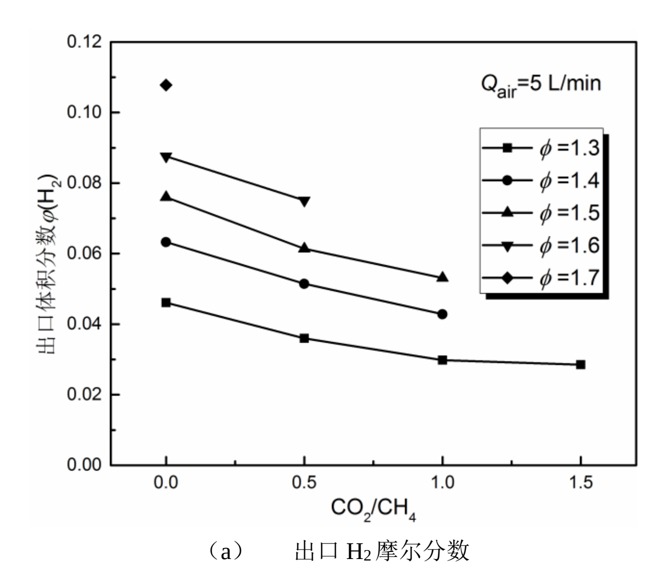
2. 3. 1 出口组分测试结果

富燃燃烧过程中主要发生燃料的部分氧化反应：

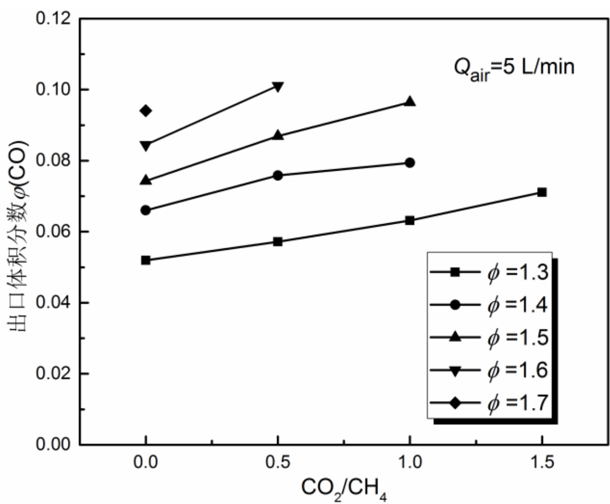
$$CH_4+\frac{2}{\phi}(O_2+3.76N_2)+xCO_2\rightarrow(a+x)CO_2+bCO+cH_2O$$
$$+dH_2+\frac{2\times3.76}{\phi}N_2 \qquad (1)$$

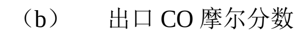
其中，ϕ为当量比，x 为 CO_2/CH_4 比值。

入口空气流量为 5 L/min 时，调节甲烷和 CO_2 流量以改变当量比和 CO_2/CH_4，不同工况下火焰稳定时测得出口组分中 H_2、CO 和 CO_2 含量如图 5 所示。根据测试结果可以看出，燃料中 CO_2 含量一定时，即 CO_2/CH_4 比例不变时，随着当量比的增加，H_2 的含量增加（图 5a），CO 的含量增加（图 5b），CO_2 的含量减少（图 5c），这一点可以根据化学反应方程式的相关计算得到。因此，尽可能地扩展富燃稳定区间，提高稳定富燃当量比，可以提高燃料重整效率。同一当量比条件下，增加 CO_2/CH_4 比例，出口组分中 H_2 的含量下降（图 5a），CO 的含量增加（图 5b），CO_2 的含量增加（图 5c）。富燃条件下出口组分中 CH_4 的含量很低，所测工况下均低于 0.6%，说明甲烷转化率接近 100%。同时，实验测试结果表明，同一当量比条件下，增加 CO_2/CH_4 比例可以降低出口组分中甲烷的含量，提高甲烷的转化率，当量比为 1.3，CO_2/CH_4 比例为 1.5 时，出口气体中甲烷的含量可以降低至 0.07%。

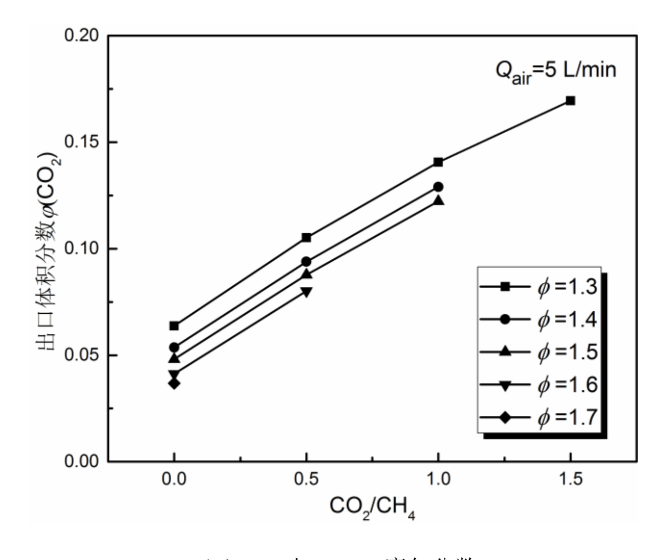


（a） 出口 H_2 摩尔分数





（b） 出口 CO 摩尔分数



（c） 出口 CO_2 摩尔分数

图 5 不同当量比和 CO_2/CH_4 下的出口组分

Fig. 5 Species profiles for various ratios of CO_2/CH_4 of given equivalence ratios

2.3.2 燃料重整效率

入口空气流量为 5 L/min 时，根据出口组分测试结果计算得到不同当量比条件下燃料重整效率随 CO_2/CH_4 比例的变化如图 6 所示。定义燃料部分氧化重整效率为

$$\varepsilon=\frac{\text{出口气体中}H_2\text{和}CO\text{的热值}}{\text{入口燃料的热值}} \tag{2}$$

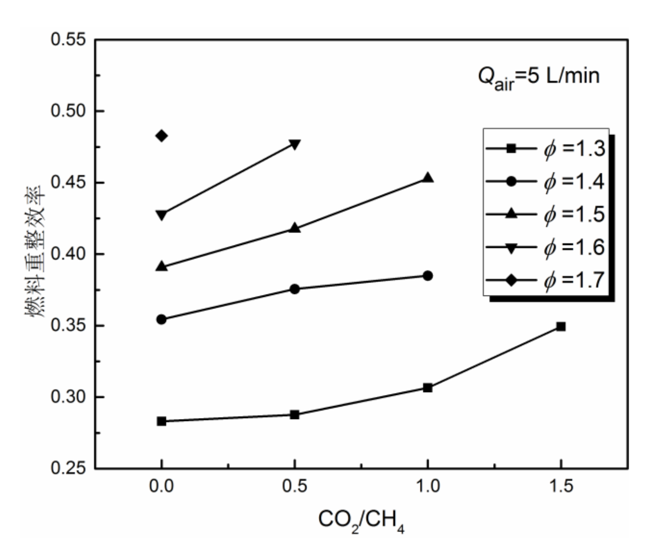


图 6 不同当量比条件下燃料重整效率随 CO_2/CH_4 的变化

Fig.6 Fuel reforming efficiencies for various ratios of CO_2/CH_4 of given equivalence ratios

给定当量比条件下， 燃料中 CO_2 的加入并未降低燃料重整效率，反而在一定程度上可提高燃料重整效率。当量比为 1.3 时，CO_2/CH_4 比例为 1.5 时相比不添加 CO_2 时燃料重整效率从 28.3%提高至 34.9%；当量比为 1.4 时，CO_2/CH_4 比例为 1.0 时相比不添加 CO_2 时燃料重整效率从 35.4%提高至 38.5%；当量比为 1.5 时，CO_2/CH_4 比例为 1.0 时相比不添加 CO_2 时燃料重整效率从 39.1%提高至 45.3%；当量比为 1.6 时，CO_2/CH_4 比例为 0.5 时相比不添加 CO_2 时燃料重整效率从 42.8%提高至 47.7%，与单纯的甲烷/空气部分氧化在当量比为 1.7 时的甲烷重整效率基本相当。同一当量比条件下，随着燃料中 CO_2/CH_4 比例的增加，燃料重整效率增加，主要原因在于 CO_2 的加入对于水气变换反应逆过程的促进作用。详情见 2.3.3。

2.3.3 逆水气变换反应对显热的回收作用

甲烷/CO_2/空气在进行非催化富燃部分氧化重整的过程中，入口甲烷化学能的能量走向可以分为两大部分（如图 7），一部分转化为 CO 和 H_2 的化学能储存在重整制得的合成气中，是后续工艺中可利用的能源，另一部分则转化为显热，主要用于维持整个反应过程的稳定进行，其中有大量显热从出口尾气中散失。在部分氧化过程中，提高燃料重整效率，即提高重整所得合成气的热值，减少显热的损失。

水气变换反应是部分氧化重整中间过程中的一个重要反应，其化学反应式如下：

$$CO+H_2O\rightarrow H_2+CO_2,\quad \Delta H=-41.1\ \text{kJ/mol} \tag{3}$$

由于这是一个放热反应，该反应的逆过程可以吸收一部分显热，并将其储存在合成气的化学能中，提高燃料重整效率。同一当量比条件下，增加燃料中 CO_2/CH_4 比例，出口组分中 H_2 摩尔分数下降（图 5a），CO 摩尔分数增加（图 5b），表明 CO_2 的加入促进了重整过程中水气变换反应逆过程的进行，进而提高了燃料重整效率（图 6）。因此，实验结果表明，在甲烷部分氧化中加入 CO_2，即采用生物沼气或垃圾填埋气代替原有的天然气进行富燃部分氧化重整，可促进水气变换反应逆过程的进行，有望回收部分显热，从而提高燃料重整效率。

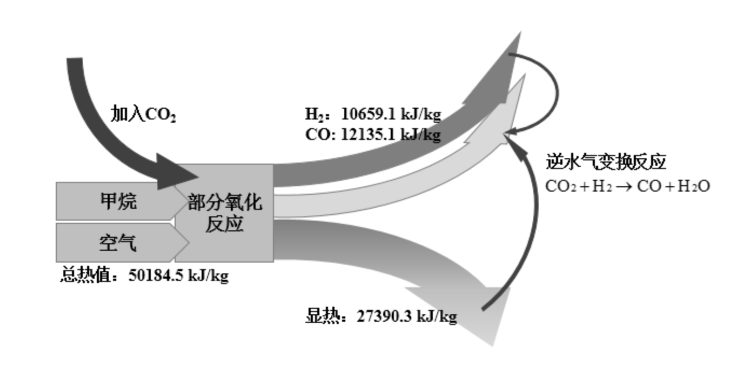


图 7 甲烷部分氧化能流示意图

Fig.7 Schematic diagram of the partial oxidation reforming of methane

2.4 碳减排分析

由于在甲烷/CO_2/空气部分氧化的过程中，CO_2 既作为原料气体参与反应，同时部分氧化的过程又会有一定量的 CO_2 生成。尽管在同一当量比下，随着燃料中 CO_2/CH_4 比例的增加，出口组分中 CO_2 含量增加（图 5c），但对二氧化碳净排放的影响不能直接得出结论。

研究分别计算了实验中多孔介质燃烧器入口和出口气体的 CO_2 质量分数，并将出口 CO_2 质量分数与入口 CO_2 质量分数的差值作为 CO_2 净排放进行对比和分析。计算结果表明（如表 1），在相同入口空气流量和当量比条件下，随着燃料中 CO_2/CH_4 比

例的增加，出口 CO_2 质量分数与入口 CO_2 质量分数均增加，但 CO_2 净排放明显减少。入口空气流量为 5 L/min，当量比为 1.3 时，当燃料中 CO_2/CH_4 比例从 0 增加到 1.5 时，CO_2 净排放值从 10.8%减少至 3.8%；当量比为 1.5，CO_2/CH_4 比例为 1 时，CO_2 净排放值仅为 1.9%。在甲烷部分氧化中加入 CO_2，或利用生物质气体进行富燃部分氧化重整，可在一定程度上减少 CO_2 的净排放，对于二氧化碳减排具有积极作用。

表 1 不同工况下 CO_2 净排放

Table 1 The net CO_2 emission for various working conditions

ϕ	CO_2/CH_4	$\omega(CO_2)_{out}$	$\omega(CO_2)_{in}$	$\omega(CO_2)_{out}-\omega(CO_2)_{in}$
1.3	0	10.8%	0	10.8%
	0.5	17.2%	8.8%	8.4%
	1	22.3%	16.2%	6.1%
	1.5	26.3%	22.5%	3.8%
1.4	0	9.3%	0	9.3%
	0.5	15.6%	9.4%	6.2%
	1	20.8%	17.2%	3.6%
1.5	0	8.5%	0	8.5%
	0.5	14.8%	10.0%	4.8%
	1	20.0%	18.1%	1.9%
1.6	0	7.3%	0	7.3%
	0.5	13.7%	10.5%	3.2%

3 结论

本文利用多孔介质燃烧器的富燃部分氧化，研究了甲烷与 CO_2 混合气体的非催化富燃重整特性，实现了类生物质气体非催化富燃制取合成气的过程，避免了甲烷与 CO_2 重整采用催化剂带来的失活、积碳、热点、烧结等问题。

入口空气流量为 5 L/min 时，当量比为 1.3 时，稳定工况下，CO_2/CH_4 比例可达到 1.5，可实现 CO_2 含量为 60%的燃料部分氧化重整。当量比为 1.6 时，CO_2/CH_4 为 0.5 时，燃料重整效率可达到 47.7%，与单纯的甲烷/空气部分氧化在当量比为 1.7 时的甲烷重整效率相当。

入口空气流量不变，同一当量比条件下，CO_2/CH_4 增加，出口气体 H_2 减少，CO 增加，可在一定程度上促进水气变换反应逆过程的进行，回收部分显热至合成气化学能中，进而提高燃料重整效率。同时，燃料中 CO_2 的加入可在一定程度上减少反应过程中 CO_2 的净排放，对碳减排具有积极意义。

参考文献

[1] 张海东. 城市生活垃圾厌氧发酵过程产生沼气的净化及利用[D]. 云南：昆明理工大学, 2005

ZHANG Haidong. The Purification and Utilization of Biogas and Landfill Gas[D]. Yunnan: Kunming University of Science and Technology, 2005

[2] Horng R F, Lai M P and Lai W H. The Assessment of Reformation in a Porous Medium-Catalyst Hybrid Reformer under Excess Enthalpy Condition[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(19): 14114-14123

[3] Hua B, Li M, Sun Y F, et al. Biogas to Syngas: Flexible on-Cell Micro-reformer and NiSn Bimetallic Nanoparticle Implanted Solid Oxide Fuel Cells for Efficient Energy Conversion[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(12): 4603-4609

[4] 张安杰. Ni 基催化剂上甲烷二氧化碳重整制合成气的研究[D]. 辽宁：大连理工大学, 2011

ZHANG Anjie. Study on the CO_2 Reforming of Methane for Syngas Production over Ni Based Catalysts[D]. Liaoning: Dalian University of Technology, 2011

[5] Wang W, Ran R, Su C, et al. Effect of Nickel Content and Preparation Method on the Performance of Ni-Al_2O_3 Towards the Applications in Solid Oxide Fuel Cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(17): 10958-10967

[6] 莫流业. 甲烷部分氧化与甲烷二氧化碳重整耦合制合成气：钴基和镍基催化剂的研究[D]. 浙江：浙江大学, 2002

MO Liuye. Studies on Cobalt Based and Nickel Based Catalysts for Combined Partial Oxidation and CO_2 Reforming of CH_4[D]. Zhejiang: Zhejiang University, 2002

[7] Jing Q, Hui L, Mo L, et al. Comparative Study between Fluidized Bed and Fixed Bed Reactors in Methane Reforming with CO_2 and O_2 to Produce Syngas[J]. Energy Conversion and Management, 2006, 47(4): 459-469

[8] Shapovalova O V, Chun Y N, Lim M S, et al. Syngas and Hydrogen Production from Biogas in Volumetric (3D) Matrix Reformers[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(19): 14040-14046

[9] Al-Hamamre Z, Al-Zoubi A. The Use of Inert Porous Media Based Reactors for Hydrogen Production[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(5): 1971-1986

[10] Pedersen-Mjaanes H, Chan L, Mastorakos E. Hydrogen Production from Rich Combustion in Porous Media[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2005, 30(6): 579-592

[11] Wang Y, Zeng H, Cao T, et al. Start-up and Operation Characteristics of a Flame Fuel Cell Unit[J]. Applied Energy, 2016, 178: 415-421

[12] Pitts W M, Braun E, Peacock R D, et al. Temperature Uncertainties for Bare-Bead and Aspirated Thermocouple Measurements in Fire Environments. Astm Special Technical Publication, 2002, 1427:3-15